

Письмак Владимир Николаевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГКОПЛАВКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И
АКТИВНОЙ АНОДНОЙ МАССЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ**

Специальность: 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре металлургии легких металлов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лебедев Владимир Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кожевников Георгий Николаевич

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник Шуров Николай
Иванович

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет» г. Красноярск

Защита диссертации состоится 18 ноября 2011г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05. при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г.Екатеринбург, ул.Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ», зал Ученого Совета (ауд. I), факс (343)374-38-84, e-mail: sovnet@nich.ustu.ru, тел. (343)374-36-31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Автореферат разослан «17 » октября 2011г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Карелов С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Весь алюминий, производимый в настоящее время, получают электрохимическим разложением глинозема, растворенного в расплавленном криолите при температурах 950-960°C.

Производство алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов является исключительно энергоемким и экологически опасным. В связи с этим, все чаще встает вопрос о необходимости создания новых энергосберегающих, природоохранных технологий, основанных на существенном снижении температуры процесса до 750-850°C.

Снижение температуры электролиза позволяет обеспечить более высокие выходы по току и по энергии, меньший расход анода, более продолжительный срок службы ванны, использовать инертные материалы, дает возможность для конструирования герметизированного, высокопроизводительного электролизера.

Большое значение для алюминиевых и глиноземных заводов имеет выпуск неметаллургических продуктов, таких как псевдобемит и активный оксид алюминия, применяемых в качестве осушителей, твердых сорбентов, наполнителей полимерных материалов, основных компонентов для синтеза цеолитов и т.д. Производство этих продуктов позволит повысить рентабельность предприятий.

Поэтому разработка технологии получения неметаллургической продукции на глиноземных заводах, с использованием ее для совершенствования низкотемпературного электролиза алюминия является актуальной задачей.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы – создание физико-химических основ получения псевдобемита, активного оксида алюминия, легкоплавкого электролита и активной анодной массы для совершенствования низкотемпературного электролиза алюминия и в качестве самостоятельных продуктов глиноземных заводов.

Сформулированы следующие задачи:

- изучить кинетику взаимодействия гидроксида алюминия и корунда с бикарбонатными растворами. Определить условия синтеза искусственного давсонита;
- получить гидроксид алюминия псевдобемитной структуры и активный оксид алюминия на его основе;
- определить их физико-химические и структурные свойства, химический и фазовый состав;
- получить низкоплавкий электролит разложением давсонита разбавленной плавиковой кислотой, изучить его физико-химические свойства;

- разработать принципиальную аппаратурно-технологическую схему получения новых продуктов (псевдобемита, активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита) на существующих глиноземных заводах;
- определить показатели растворения активного оксида алюминия в легкоплавком электролите;
- изучить влияние добавок карбоната лития в состав анодной массы на показатели электролиза.
- определить параметры низкотемпературного электролиза с использованием низкоплавкого электролита, активного оксида алюминия и активной анодной массы.

Научная значимость и новизна

Впервые автоклавной обработкой бикарбонатными растворами гидроксида и оксида алюминия определены условия синтеза искусственного давсонита.

Впервые установлены условия разложения корунда бикарбонатными растворами.

Автоклавной обработкой давсонита водными растворами при температуре 180°C получен гидроксид алюминия псевдобемитной структуры. Путем обжига псевдобемита при температуре 550°C получен активный оксид алюминия, который по своим химическим и физическим свойствам близок к аналогам, используемым в качестве катализаторов, сорбентов и осушителей.

Взаимодействием давсонита с разбавленными растворами плавиковой кислоты получена низкоплавкая фтористая соль для низкотемпературного электролиза алюминия. Изучены состав и свойства данной соли.

Изучена кинетика электродных процессов при низкотемпературном электролизе алюминия. Впервые определены предельные токи разряда ионов кислорода, растворимость и кинетика растворения активного оксида алюминия в полученном низкотемпературном криолит-глиноземном расплаве.

Показано, что введение в состав анодной массы 2-4 масс% солей лития позволяет на 40-50 мВ снизить величину обратной ЭДС, повысить стойкость обожженного анода к окислению на воздухе.

Достоверность полученных результатов

При изучении химизма реакций, химического и фазового составов исходных материалов и продуктов использованы методы ИК-спектроскопии, растровой-электронной микроскопии, химического и термического анализов, а также измерения их удельной поверхности. В экспериментальной части применяли современное и апробированное оборудование.

Практическая ценность

Предложенные способы получения псевдобемита, активного оксида алюминия и легкоплавкого электролита могут быть реализованы на действующих глиноземных и алюминиевых заводах. Вскрытие корунда позволяет расширить сырьевую базу производства. Легкоплавкий электролит может быть получен из растворов утилизации отходящих газов электролитического получения алюминия. Показана принципиальная возможность ведения электролиза алюминия при температуре 740-780°C в полученном легкоплавком электролите и его смеси с компонентами промышленного электролита. Разработанные методы позволяют повысить эффективность низкотемпературного электролиза алюминия, а также, рентабельность глиноземных заводов за счет производства дополнительных продуктов.

Личный вклад автора заключается в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе и обработке полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту

- основы технологии получения давсонита, гидроксида псевдобемитной структуры, активного оксида алюминия на его основе, а также легкоплавкого электролита разложением давсонита разбавленной плавиковой кислотой;
- физико-химические основы низкотемпературного электролиза алюминия с использованием легкоплавкого электролита и активного оксида алюминия.
- результаты исследования влияния добавок карбоната лития в состав анодной массы на показатели электролиза и коррозионную стойкость обожженных анодов.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на Международной конференции «Алюминий Сибири – 2005» (Красноярск, 2005); Международных научно-технических конференциях «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы» (Москва, 2006), «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, 2008); научно-практической конференции «Технологии электрохимический производств» ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ» (Екатеринбург, 2003); 8-й, 9-й, 10-й и 11-й региональных конференциях «Алюминий Урала» (Красноурьинск, 2003, 2004, 2005, 2006); 1-й молодежной научно-практической конференции «Новые технологии и пути экономии затрат на предприятиях горно-металлургического и машиностроительного комплексов» (В-Пышма, 2003); Всероссийской НПК студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ» (Екатеринбург, 2007, 2010);

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 3 статьях, 12 трудах и материалах конференции и 8 тезисах докладов, в т.ч., в журнале «Цветные металлы», входящем в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованных источников из 123 наименований. Работа изложена на 104 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 18 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулирована цель работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен краткий анализ существующего производства глиноземсодержащих продуктов. Рассмотрены свойства основных модификаций оксида и гидроксида алюминия. Показана актуальность получения на существующих производствах метастабильной формы гидроксида (псевдобемита) и активного оксида алюминия, получаемого на его основе.

Обобщены известные из литературы сведения о способах получения псевдобемита и активного оксида алюминия. Выполненный литературный обзор показал, что существующие способы получения псевдобемита требуют труднодоступное сырье, их сложно реализовать на отечественных глиноземных заводах.

Существующая технология получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов является дорогой, энергозатратной, экологически опасной. Во многом это связано с высокой температурой электролиза (940-950°C).

Предлагаются способы проведения электролиза с температурами на 150-200°C ниже. Являясь перспективными, они имеют ряд недостатков. Работа на кислых криолитах в системе NaF-AlF_3 затрудняется малой растворимостью и скоростью растворения в них глинозема. Калиевые электролиты, имея большую растворимость глинозема, являются более агрессивными к углеродсодержащей футеровке электролизеров, имеют пониженную электропроводность. Получение алюминия в тяжелых электролитах, требует других конструкций электролизеров.

Добавка литиевых солей в электролизные ванны позволяет повысить производительность электролизеров при значительной экономии

электроэнергии. Однако применяемые на практике способы их введения в электролит связаны с большими потерями дорогих литиевых солей.

Во второй главе рассмотрены физико-химические основы получения псевдобемита, активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита.

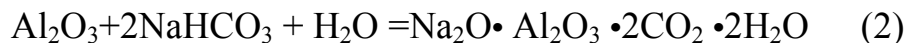
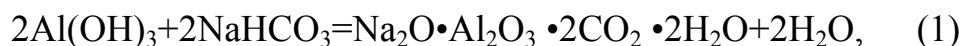
В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при молекулярном отношении $\text{CO}_2:\text{Na}_2\text{O}>1$ устойчивым соединением является гидроалюмокарбонат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Это соединение встречается в природных условиях в виде минерала давсонита.

Давсонит - гидроалюмокарбонат натрия - низкотемпературный гидротермальный минерал, образующийся при распаде алюмосиликатов; ассоциирует с кальцитом, доломитом, пиритом, галенитом и кварцем.

Гидроалюмокарбонат натрия образуется при карбонизации алюминатного раствора и взаимодействии гидроксидов алюминия с бикарбонатным раствором.

Для получения алюмокарбонатов может быть использован гидроксид алюминия, выделяемый как по способу спекания, так и по способу Байера. Взаимодействие гидроксида и оксида алюминия в водных растворах бикарбоната натрия протекает по следующим реакциям:



Расчеты изменения свободной энергии Гиббса ΔG для реакции (1) при 463 К дают значение $-44,86 \cdot 10^4$ Дж/моль, для реакции (2), при температуре 493 К $-23,79 \cdot 10^4$ Дж/моль, что говорит о возможности протекания реакций в прямом направлении.

Также была изучена кинетика образования давсонита при взаимодействии гидроксида алюминия и корунда с раствором бикарбоната натрия в автоклавных условиях. Процесс проводили при различных концентрациях бикарбоната натрия и температурах процесса.

Основные результаты лабораторных исследований представлены на рис.1. Контролируемым параметром является выход давсонита от теоретически возможного по реакциям (1) и (2).

Эксперименты показали, что гидроксид энергично взаимодействует с бикарбонатом натрия при температурах 160 – 190°C. При повышении температуры процесс идет более активно.

Гидроалюмокарбонат натрия имеет специфическую структуру вследствие преимущественного роста кристаллов вдоль одного направления и создания войлочных переплетений растущих кристаллов. Подобная структура является причиной «поглощения» большого количества жидкой

фазы, так что пульпы гидроалюмокарбоната натрия теряют свойства текучести

Кинетика взаимодействия гидроксида алюминия и корунда с бикарбонатным раствором исследована в температурном интервале 160-190°C для гидроксида (рис.1а) и 180-220°C для оксида алюминия (рис.1б) при концентрации бикарбонатного раствора 150г/л и 200г/л, Ж:Т равном 10:1 (рис.1).

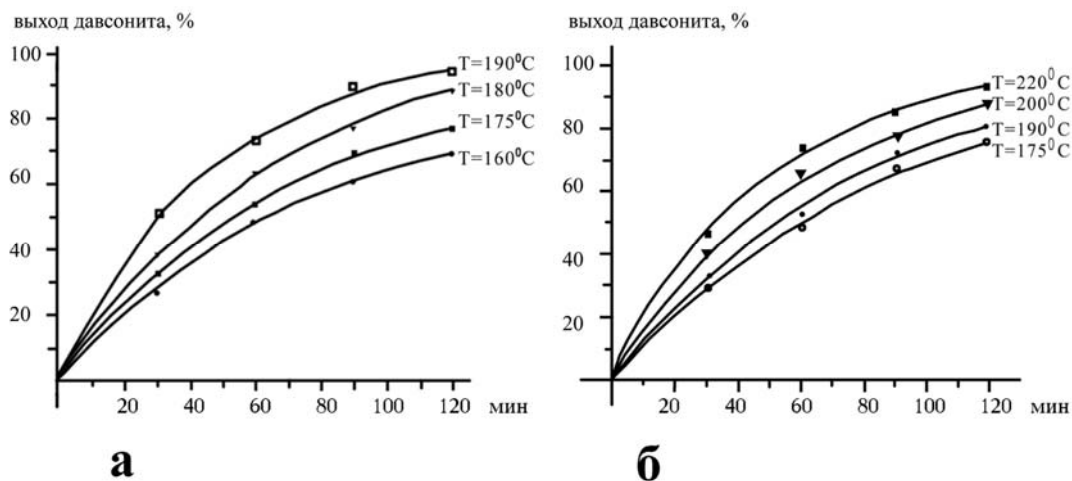


Рис. 1. Кинетические кривые образования давсонита при взаимодействии с раствором бикарбоната натрия: а) гидроксида алюминия; б) корунда

Кажущаяся энергия активации образования давсонита из гидроксида алюминия при температурах ниже 175°C ($E = 66,48$ кДж/моль). По данным расчета можно предположить, что медленной стадией является химическая реакция. При температурах выше 180°C ($E = 13,3$ кДж/моль) процесс предположительно идет в диффузионном режиме.

При образовании давсонита из корунда при температурах ниже 190°C скорость процесса определяется закономерностями химической кинетики, ($E=76,45$ кДж/моль). При температурах выше 200°C процесс предположительно идет в диффузионном режиме ($E = 11,63$ кДж/моль).

Рекомендуемыми параметрами процесса получения давсонита из гидроксида алюминия являются: концентрация NaHCO_3 150г/л, время обработки 120мин, температура процесса 190°C, ж:т 10:1.

Полученные порошки изучали методами ИК-спектроскопии, растровой-электронной микроскопии, химическим анализом, а также производили измерения их удельной поверхности.

Химический состав полученного давсонита, мол.%: Na_2O 20,4%, Al_2O_3 36,7%, CO_2 29,4%, H_2O 13,3%.

Электронная микрофотография давсонита представлена на рис.2. Основная масса частиц имеет игольчатую форму; длина иголок варьируется от 5 до 80 мкм, поперечное сечение 0,1-2 мкм.

Известно, что в природных условиях медленно протекает химическая реакция гидротермального разложения давсонита

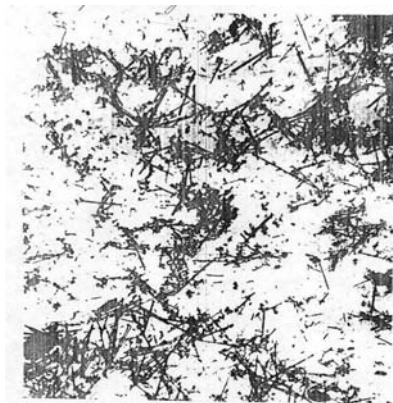


Рис.2. Электронная микрофотография кристаллов давсонита (X243)

Нами изучено разложение давсонита в воде в автоклавных условиях при температурах $T=130-180^\circ\text{C}$ с различной продолжительностью процесса. ИК-спектрограммы продуктов показали, что при небольшом времени обработки давсонита, не происходит полного его разложения до гидроксида алюминия (ярко выраженные карбонатные пики 1560, 1390) (рис.3. кривая 2), а гидроксид полученный при температуре 180°C и двухчасовой выдержке соответствует псевдобемиту (Деформационные колебания OH^- : 3420, 3060. Валентные колебания $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$: 480, 600, 740. Пики δOH : 1080, 1150) (рис.3. кривая 3).

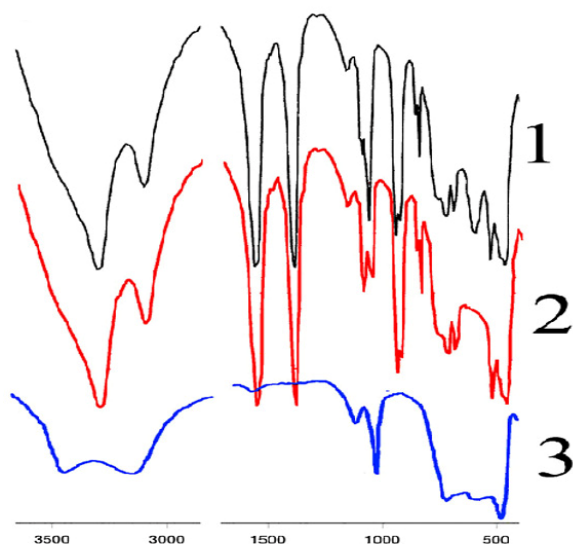


Рис.3. ИК-спектрограммы давсонита и полученных продуктов при разных режимах обработки: 1 – давсонит; 2 – 130°C , 30 мин; 3 – 180°C , 2 ч.

Рентгенограмма полученного гидроксида алюминия при температуре 180°C , при обработке в течении двух часов (рис.4.) так же соответствует бемиту, а смещение пика в область 6,4-6,8 Å свидетельствует об особенностях структуры псевдобемита.

Полученные образцы изучали методами электронной микроскопии, измерения удельной поверхности. На рис.5 представлены микроструктуры псевдобемита, полученные на растровом электронном микроскопе.

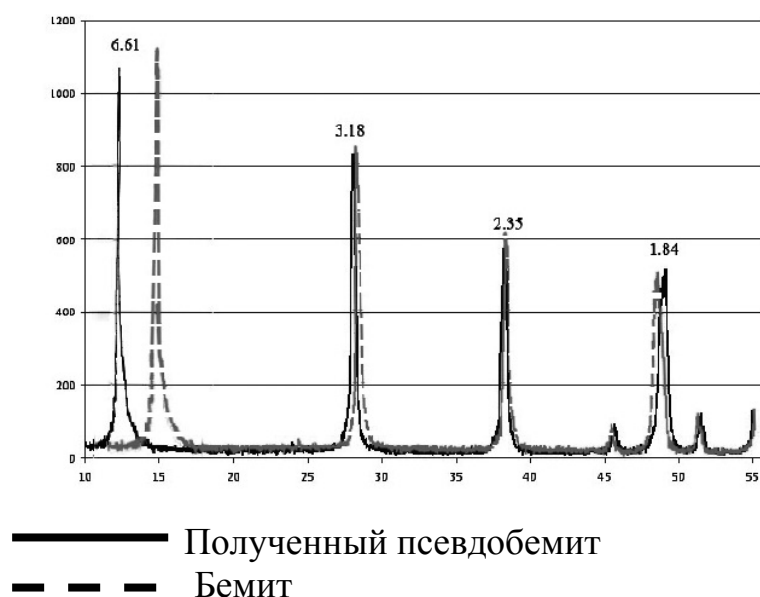
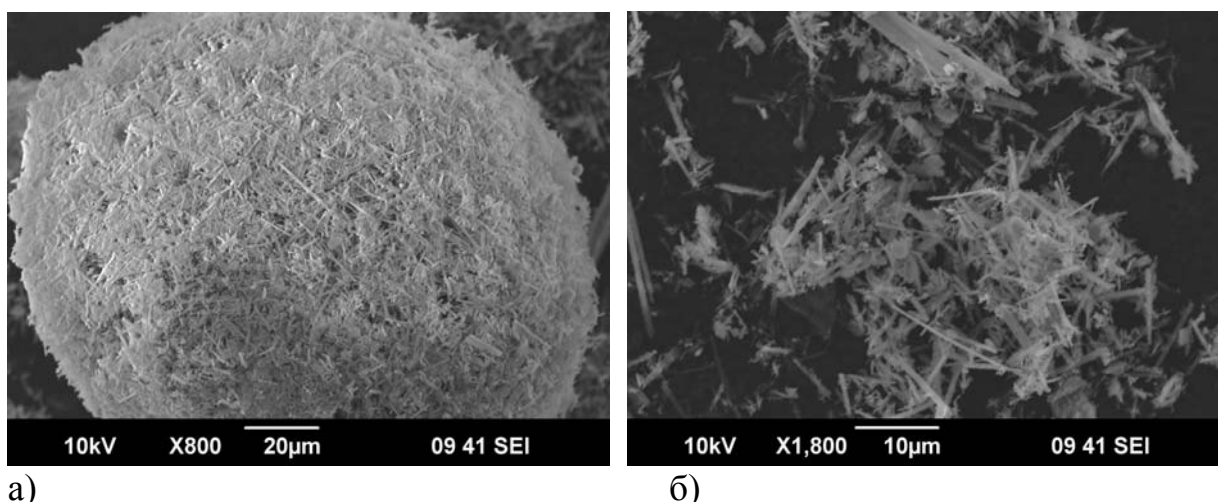


Рис.4. Рентгенограмма полученного псевдобемита



а) б)
Рис.5. Электронно-микроскопическое изображение гидроксида алюминия после разложения: а) X800; б) X 1800

Получен высокодисперсный продукт с поперечным размером частиц 2-4 мкм. Частицы склонны образовывать агрегаты цепочечной и сетчатой формы. Удельная поверхность, определенная методом термической декриптации аргона, оказалась равной 300 м²/г.

Обжиг псевдобемита в предварительно прокаленных алундовых тиглях, при температуре 500-550°С в течении 4 часов приводит к образованию активного оксида алюминия, который по своим химическим и физическим свойствам близок к аналогам, используемым в качестве катализаторов, сорбентов и осушителей.

Полученный оксид алюминия изучали с применением метода электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, также была измерена его удельная поверхность. На рис.6 для сравнения

представлен образец стандартного оксида алюминия, полученного в существующих технологических условиях и используемого в дальнейшем для электролитического получения алюминия.

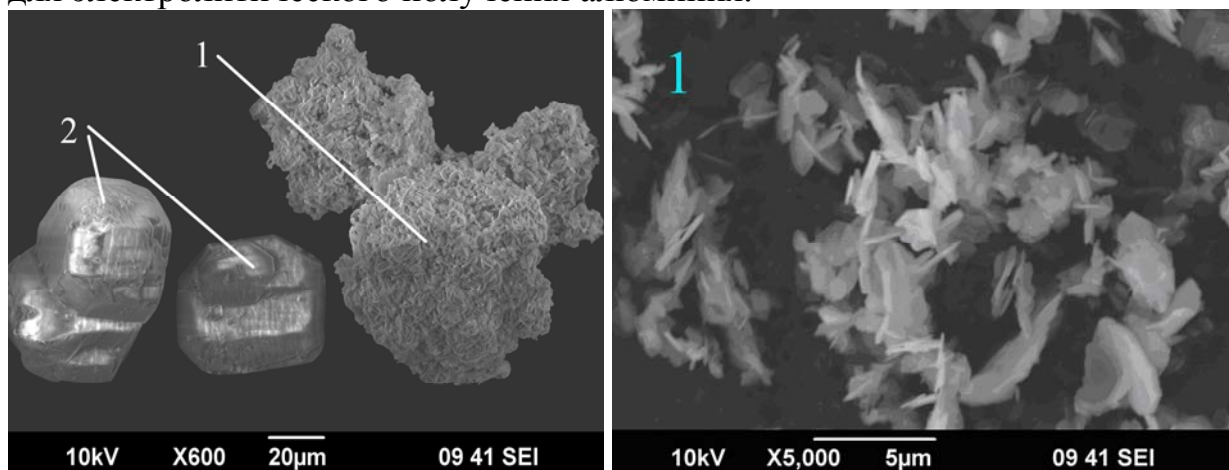


Рис.6. Электронно-микроскопическое изображение порошка
1) полученный оксид алюминия; 2) промышленный оксид алюминия

Как видно из фотографий, активный оксид алюминия не имеет выраженной кристаллической структуры, как у промышленного глинозема. И имеет значительно большую удельную поверхность. Удельная поверхность (БЭТ) составляет 280-300 м²/г.

ИК-спектроскопия полученного образца (рис.7) позволяет сделать вывод о получении активного оксида алюминия γ модификации. Данный ИК-спектр не выразителен, а пики соответствуют γ -Al₂O₃ (Валентные колебания Al-O-Al: 450-800).

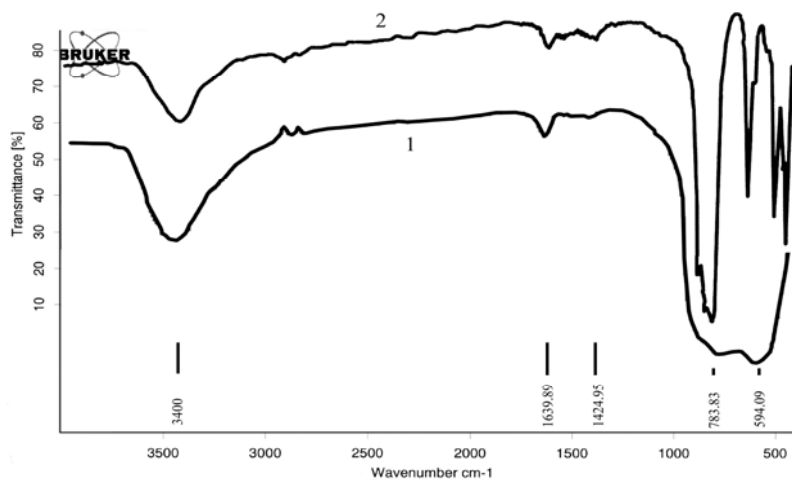
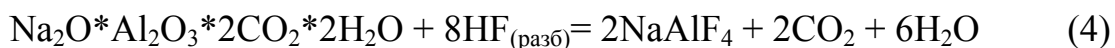


Рис.7. ИК-спектрограмма оксида алюминия, полученного обжигом псевдобемита при температуре 550°C: 1- АОА; 2 - корунд

Рассмотрена возможность получения легкоплавкого электролита из давсонита путем растворения его в разбавленной плавиковой кислоте по следующей реакции



Проведен термографический анализ полученной соли, результаты анализа приведены на рис.8. Кривая DTA характеризуется небольшим тепловым эффектом удаления влаги вблизи 200°C, небольшим тепловым эффектом при 502°C, а также эндотермическим эффектом, связанным с началом плавления материала при 700°C. При температуре 735°C происходит полное расплавление соли.

Температура плавления данной соли, которая была установлена термическим анализом, позволяет проводить процесс электролиза уже при температурах 750°C. В дальнейшем была изучена летучесть данного электролита при температуре 750°C которую сравнивали с летучестью промышленного электролита при 950°C (рис.9)

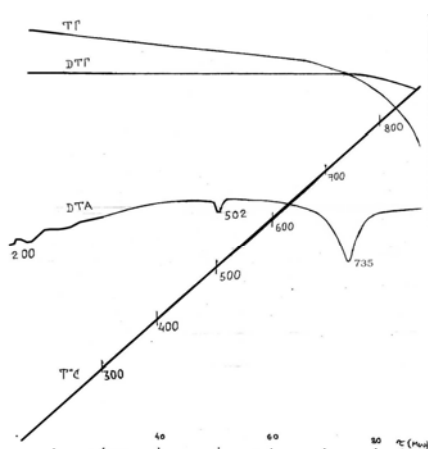


Рис.8. Результаты термического анализа полученной соли NaAlF_4

Экспериментально установлено, что летучесть легкоплавкого расплава при 750°C (8 мг/см²·ч) сопоставима с летучестью промышленного электролита при 950°C (6 мг/см²·ч), и не является препятствием для использования полученного электролита при низкотемпературном электролизе.

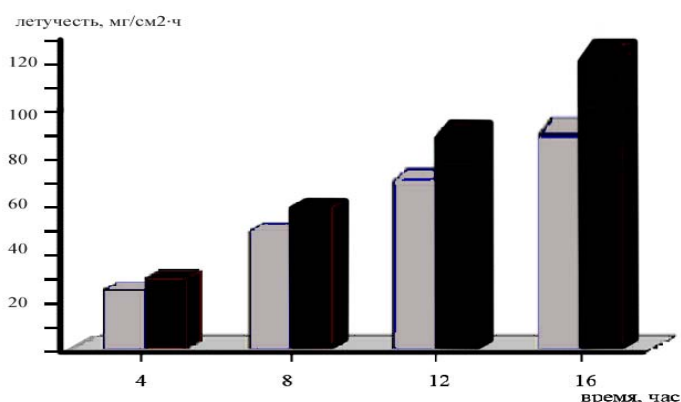


Рис.9. Летучесть промышленного электролита и полученной соли NaAlF_4

— Полученная соль NaAlF_4 при 750°C
 — Промышленный электролит при 950°C

Плотность электролита в твердом состоянии составила $2,597 \text{ г/см}^3$, в жидком состоянии при температуре 750°C составила $2,08 \text{ г/см}^3$. Промышленный электролит при температуре $950\text{-}970^\circ\text{C}$ имеет плотность $2,06\text{-}2,1$. Таким образом при низкотемпературном электролизе также надежно будет отделяться полученный металл от электролита.

Вязкость полученной соли при 750°C равна $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, что соизмеримо с величиной вязкости промышленных электролитов $2,2\text{-}2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

На основе лабораторных исследований и опытных работ, разработана принципиальная технологическая схема получения новых продуктов (псевдобемита, активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита) на существующих алюминиевых заводах.

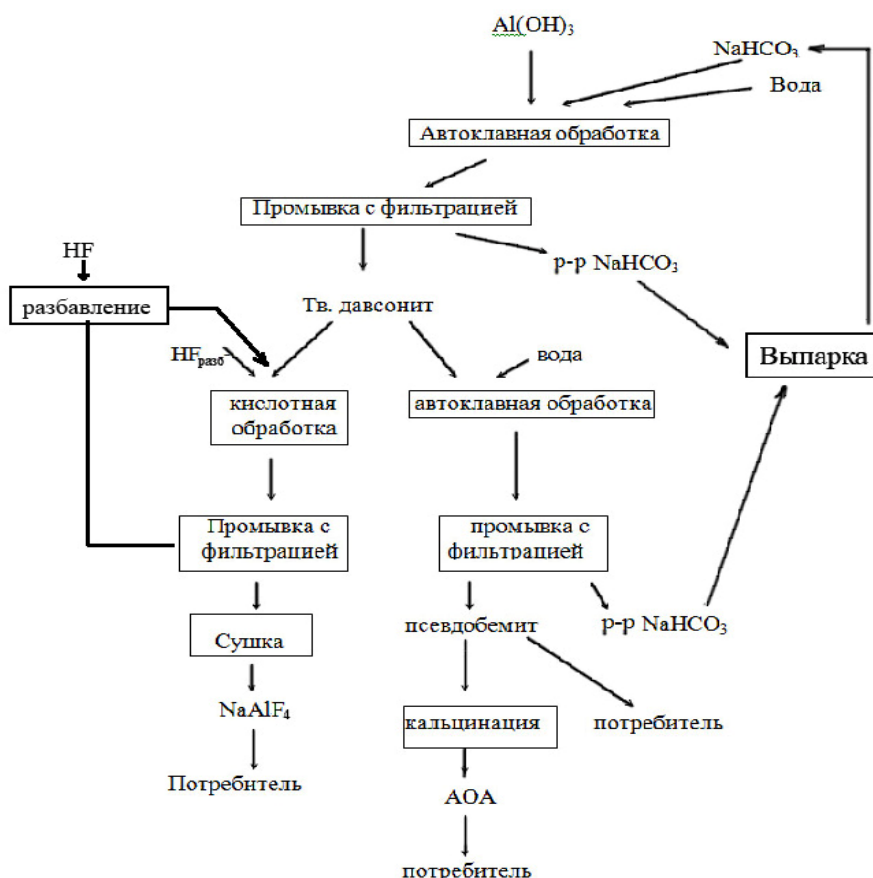


Рис.10. Принципиальная технологическая схема получения псевдобемита, АОА и NaAlF_4

В третьей главе приведены результаты изучения возможностей низкотемпературного электролиза алюминия в полученной фтористой соли NaAlF_4 с использованием активного оксида алюминия.

Потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала $(50\text{-}60) \text{ мВ/с}$ установлены предельные токи разряда ионов кислорода на стеклографитовом электроде в эквимольном расплаве $\text{NaF-AlF}_3 + 5\text{масс}\% \text{ LiF}$, насыщенном глиноземом (Рис. 11):

Температурные зависимости предельного тока разряда ионов кислорода показаны на рис. 12.

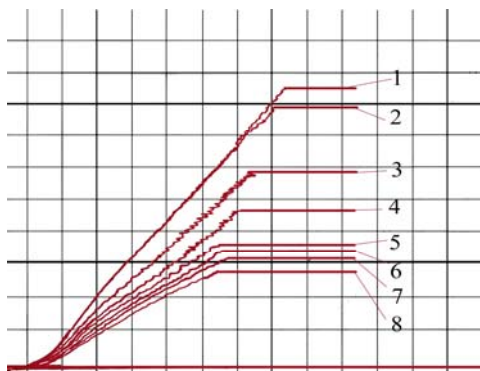


Рис. 11. Поляризация стеклоуглеродного анода в насыщенном глиноземе расплаве $\text{NaF-AlF}_3 + 5\text{масс}\% \text{LiF}$ при температурах, °C: 1-843; 2-846; 3-825; 4-801; 5-773; 6-752; 7-726; 8-702. (1 деление по вертикали 0,5А, а по горизонтали 0,5В)

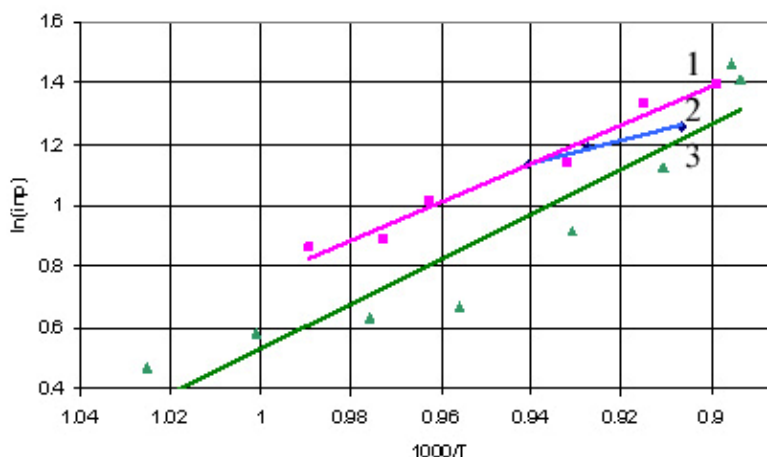


Рис.12. Температурные зависимости предельного тока разряда ионов кислорода в расплавах NaF-AlF_3 (кр. 1,2) и $\text{NaF-AlF}_3 + 5\text{масс}\% \text{LiF}$ (кр.3) при концентрации глинозема масс. %: 1,3 -4; 2-2

Для эквимольного расплава NaF-AlF_3 , насыщенного глиноземом, температурная зависимость имеет вид:

$$\ln i_{np} = 7,04 - \frac{6283}{T}; \quad R^2 = 0,973. \quad (5)$$

При 700 и 740°C i_{np} составляет 1,79 и 2,31 А/см².

Ранее, полученные в ВАМИ и КИЦМ, предельные токи разряда ионов кислорода при 700 и 740°C составили 1,1 и 1,9 А/см² (Ахмедов С.Н., Бирюков Ю.В., Львовская И.Т. и др. Тр.ВАМИ, 1985,с. 31-35.); 1,6 и 2,2 А/см² (Бурнакин В.В. Газо-гидродинамика и массообмен в электрометаллургии алюминия и магния. Дис. док. техн. наук. Красноярск: КИЦМ, 1990. 330с), хорошо согласуются с нашими данными, свидетельствуя о возможности

интенсивного низкотемпературного электролиза, с анодными плотностями тока близкими к реализуемым на современных промышленных электролизерах (0,7-0,8 А/см²).

Для расплава, содержащего 2 масс.% Al₂O₃, температурная зависимость i_{np} выше 773°С отклоняется от ее зависимости для насыщенных по глинозему расплавов и имеет вид:

$$\ln i_{np} = 4,65 - \frac{3742}{T}; \quad R^2 = 0,998. \quad (6)$$

Вычтя из уравнения (5) уравнение (6) и прибавив $\ln 2$, получаем температурную зависимость растворимости глинозема в расплаве (С, масс.%):

$$\ln C = 3,08 - \frac{2542}{T}; \quad R^2 = 0,900. \quad (7)$$

При 700 и 750°С растворимость глинозема в эквимольном расплаве NaF-AlF₃ составляет 1,59 и 1,81 масс.%, что при работе с системами АПГ достаточно для обеспечения устойчивого и интенсивного процесса низкотемпературного электролиза.

Добавка в расплав NaF-AlF₃ 5 масс% (20 мол%) LiF снижает растворимость глинозема примерно на 20% (Рис. 12). Но она остается достаточной для интенсивного ведения процесса:

$$i_{np, 1000K} = 1,7 \text{ А/см}^2 \quad (8)$$

Результаты изучения поляризации жидкого алюминиевого катода в расплаве NaF-AlF₃+5масс% LiF приведены на Рис. 13.

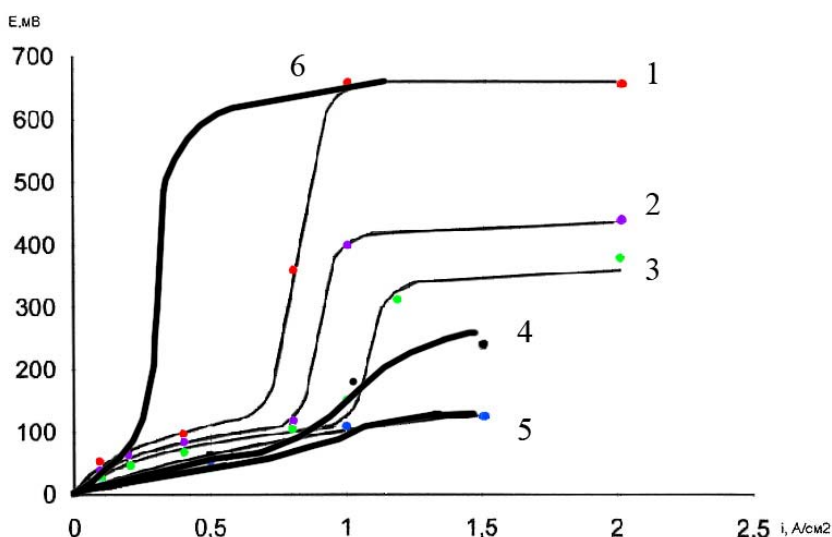


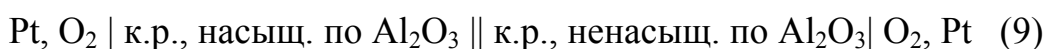
Рис. 13. Поляризация жидкого алюминиевого катода в расплаве NaF-AlF₃+5масс% LiF при температурах, °С: 1 – 700°С; 2 – 750°С; 3 – 800°С; 4 – 700°С, данные ВАМИ; 5 – 750°С ВАМИ; 6 – 700°С (солевая пассивация) Бурнакин В.В.

Из рис. 13. видно, что солевая пассивация катода наблюдается при плотностях тока близких к 1 А/см^2 , что позволяет работать при температурах $750-780^\circ\text{С}$ при катодных плотностях тока, близких к реализуемым в промышленной практике.

Изучена кинетика растворения обычного промышленного глинозема (СУАЛ филиал УАЗ) и полученного на кафедре активного оксида алюминия (АОА) с удельной поверхностью $250-300 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве электролита, был взят расплав NaAlF_4 с криолитовым отношением 1. Температура процесса составила 780°С .

Скорость растворения глинозема в исследуемом электролите определяли электрохимическим методом, измеряя после загрузки порции глинозема, изменение во времени ЭДС следующего концентрационного гальванического элемента:



В представленном на рис. 14 опыте, произведено 5 загрузок глинозема во внутренний тигель. Глинозем загружался после установления стационарного значения ЭДС.

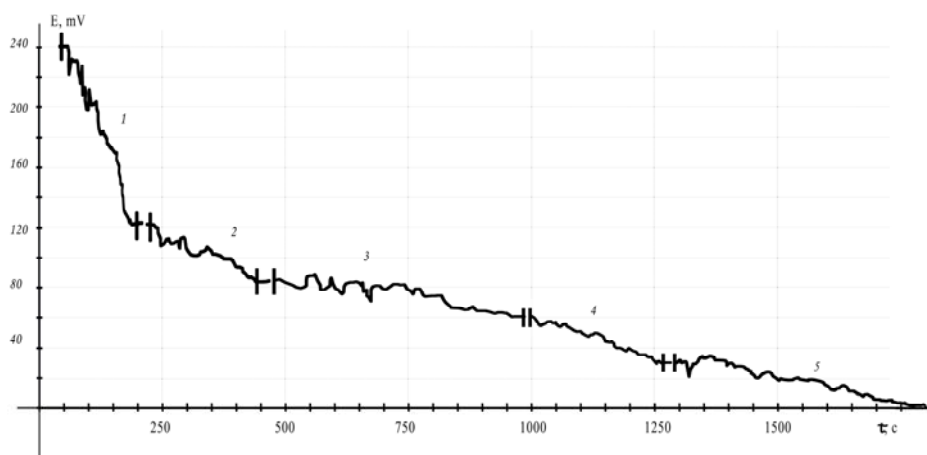


Рис.14 - Зависимость ЭДС от времени при периодических загрузках глинозема

1 – загрузка $0,1 \text{ г}$ АОА; 2 – загрузка $0,1 \text{ г}$ АОА; 3 – загрузка $0,4 \text{ г}$ промышленного глинозема; 4 – загрузка $0,2 \text{ г}$ АОА; 5 – загрузка $0,2 \text{ г}$ промышленного глинозема.

По разности установившейся ЭДС до и после введения добавки по уравнению (10), которое при температуре 780°С имеет вид (11), рассчитывали отношение концентрации ионов кислорода в насыщенном и ненасыщенном расплавах, процент и массу глинозема в электролите.

$$\Delta E = RT \ln (O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-) / 2F \quad (10)$$

$$\Delta E = 0,045 \ln (O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-) \quad (11)$$

Таблица 3 - Результаты расчетов содержания и массы глинозема в электролите, после введения навесок

№	ΔE , В	$\ln (O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-)$	$[O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-]$	%	m, г
1	0,120	2,66	14,29	0,258	0,087
2	0,038	0,84	2,33	0,67	0,201
3	0,024	0,53	1,70	1,13	0,339
4	0,032	0,71	2,03	2,1	0,71
5	0,026	0,56	1,73	3,9	1,17

По рассчитанным данным, представленным в таблице 3, масс навесок m_n , были рассчитаны усредненные скорости растворения глинозема при каждой добавке по формуле (12).

$$v = m_n / (V \cdot \tau) \quad (12)$$

Скорости растворения приведены в таблице 4 и показаны на рис.15.

Таблица 4. Скорости растворения глинозема

№	Вид глинозема	$\Delta \tau$, мин	m_n , г	Скорость, г/(см ³ *мин)
1	АОА	2,47	0,087	$2,35 \cdot 10^{-3}$
2	АОА	3,5	0,115	$2,19 \cdot 10^{-3}$
3	Промышленный глинозем	6,75	0,140	$1,52 \cdot 10^{-3}$
4	АОА	4,57	0,11	$1,83 \cdot 10^{-3}$
5	Промышленный глинозем	8,72	0,2	$1,07 \cdot 10^{-3}$

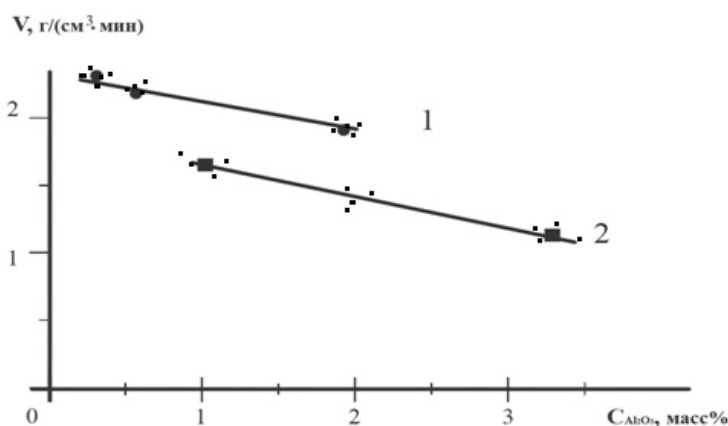


Рис.15 – Зависимость средней скорости растворения добавок глинозема от его концентрации в расплаве: 1- активный оксид алюминия; 2 – промышленный глинозем

Как видно из таблицы 4 и рис.15, активный оксид алюминия имеет примерно в 1,5 раза большую скорость растворения, чем промышленный глинозем. Скорость растворения глинозема в электролите закономерно снижается по мере насыщения расплава глиноземом.

В заключение были проведены опыты по низкотемпературному электролизу алюминия (рис.16). Процесс электролиза проводили при 750-780⁰С в алундовых или графитовых тиглях. Катодом служил расплавленный алюминий. В качестве анода был использован графитовый стержень. Максимальная концентрация глинозема составляла 4 масс % на навеску электролита. С повышением напряжения на ячейке до 4-5В производили загрузку порции глинозема. В результате экспериментов был получен выход по току 78%. Летучесть электролита составила порядка 7-10 мг/см²·ч, что согласуется с приведенными ранее данными.

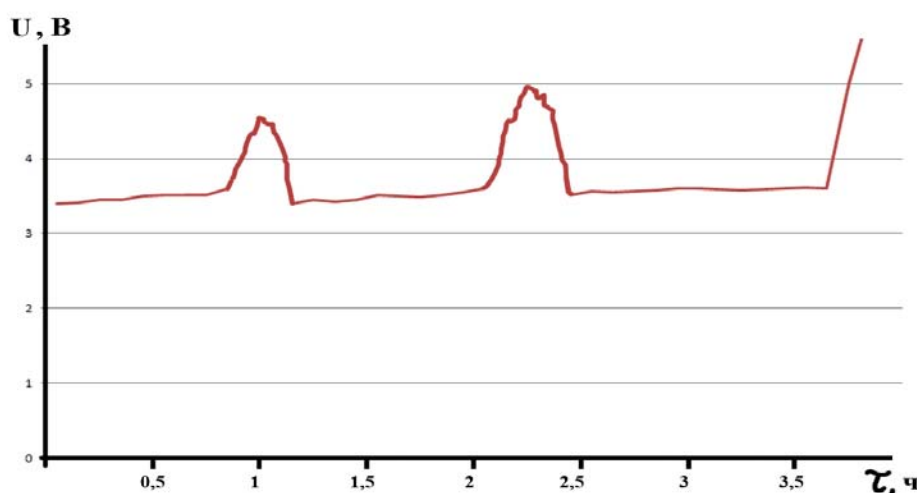


Рис.16 – Напряжение на ячейке во время электролиза в расплаве с к.о.=1 ($\text{NaAlF}_4 + 4\text{масс}\% \text{Al}_2\text{O}_3$)

Для проверки возможности совмещения предлагаемого электролита и получаемого смешением солей фторида натрия и фторида алюминия, был проведен длительный электролиз в течении 12 часов при 750⁰С. Содержание глинозема в расплаве поддерживалось в пределах 2-4% по массе.

Изначально состав электролита был $\text{NaAlF}_4 + 4 \text{ мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$, на основе полученной фтористой соли. По мере расходования электролита, с целью поддержания постоянного уровня в ячейке, периодически добавляли электролит, полученный смешением компонентов промышленного электролита, аналогичного по химическому составу исходному электролиту. Периодически в расплав загружали порции глинозема. Время выработки каждой порции Al_2O_3 приблизительно соответствовало рассчитанному по закону Фарадея.

Плотность тока составляла 0,5А/см². Рабочее напряжение при работе с начальным составом электролита составляло 2,84-2,9В. По мере добавления электролита на основе смеси NaF и AlF_3 , наблюдалось небольшое увеличение

рабочего напряжения до 3,0-3,3В. Температура процесса поддерживалась равной 750°C. Выход по току составил 72%, а удельный расход электроэнергии 11,8-13,0 кВт*ч/кг.

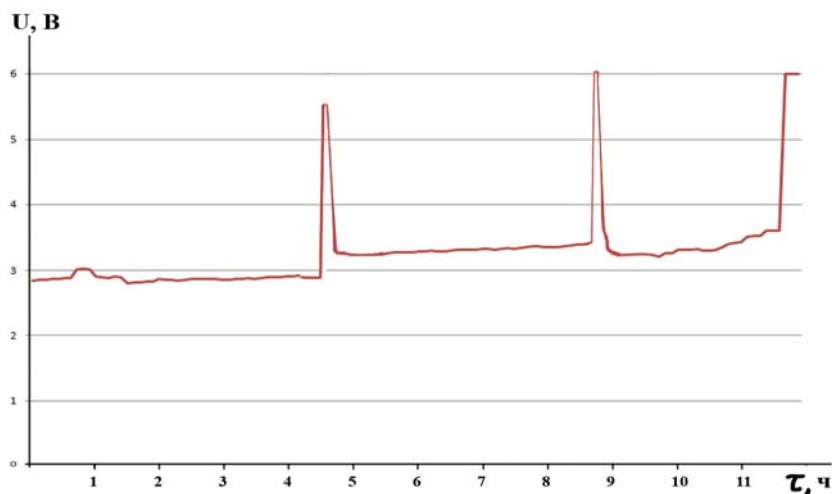


Рис.17 – Напряжение на ячейке во время электролиза при 750°C в расплаве $\text{NaAlF}_4 + 4 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$

Также электролиз проводили в расплаве $\text{NaF-AlF}_3 + 5 \text{ масс}\% \text{ LiF} + 2 \text{ масс}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ при температуре 770°C в открытом электролизере, фторид лития вводили в электролит для повышения электропроводности. Анодная плотность тока составляла 0,8 А/см², катодная 0,6 А/см². Периодическими добавками глинозема поддерживали его концентрацию в электролите на уровне $(2 \pm 0,2) \text{ масс.}\%$. Рабочее напряжение на электролизере составляло $(3,5 \pm 0,1) \text{ В}$. Выход по току составил 80%, а удельный расход электроэнергии 13 кВтч/кг.

В четвертой главе рассматривалось влияние добавок карбоната лития на свойства обожженного анода и на показатели электролиза. Исследуемые аноды были приготовлены из анодной массы ОАО «БАЗ-СУАЛ», содержащей 75 % кокса и 25 % пека. В анодную массу добавляли 0,5 масс % либо 1 масс % карбоната лития и тщательно перемешивали. Также для сравнения были изготовлены нелегированные аноды. Полученная анодная масса запекалась в алуновом стаканчике ($d_{\text{вн}}=1,3 \text{ см}$, $h=3 \text{ см}$) в шахтной печи по температурному режиму представленному на рис.18.

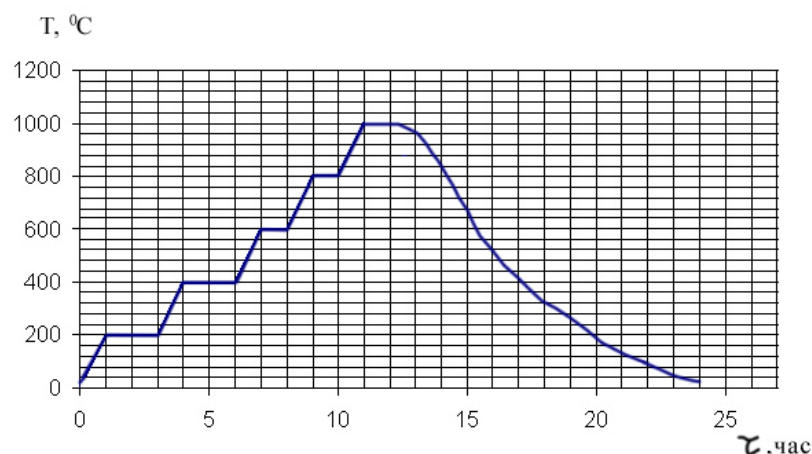


Рис.18. Температурный режим спекания анодов

Целью эксперимента было измерение обратной ЭДС при отключении постоянного тока и сравнение полученных данных для анодов легированных разным количеством карбоната лития.

Электролиз проводили в криолит-глиноземном расплаве с К.О.=2,6, содержащем 4,5 % CaF_2 ; 4 % MgF_2 ; 8 % Al_2O_3 ; 2 % LiF , при температуре 950 °С.

Все измерения записывались на самописец и приведены в таблице 5.

Таблица5. Обратная ЭДС и анодная поляризация для анодов с различным содержанием Li_2CO_3

I, A	Обратная ЭДС, В			i, A/cm ²	Lg i	η_a , В		
	0 % Li	0,5 % Li	1 % Li			0 % Li	0,5 % Li	1 % Li
0,1	1,39	1,3	1,29	0,07	-1,18	0,19	0,1	0,09
0,2	1,45	1,35	1,33	0,13	-0,88	0,25	0,15	0,13
0,3	1,48	1,4	1,35	0,20	-0,70	0,28	0,2	0,15
0,5	1,5	1,47	1,45	0,33	-0,48	0,3	0,24	0,25
0,7	1,61	1,58	1,52	0,46	-0,30	0,33	0,29	0,26
1,2	1,72	1,70	1,65	0,80	-0,09	0,35	0,31	0,29

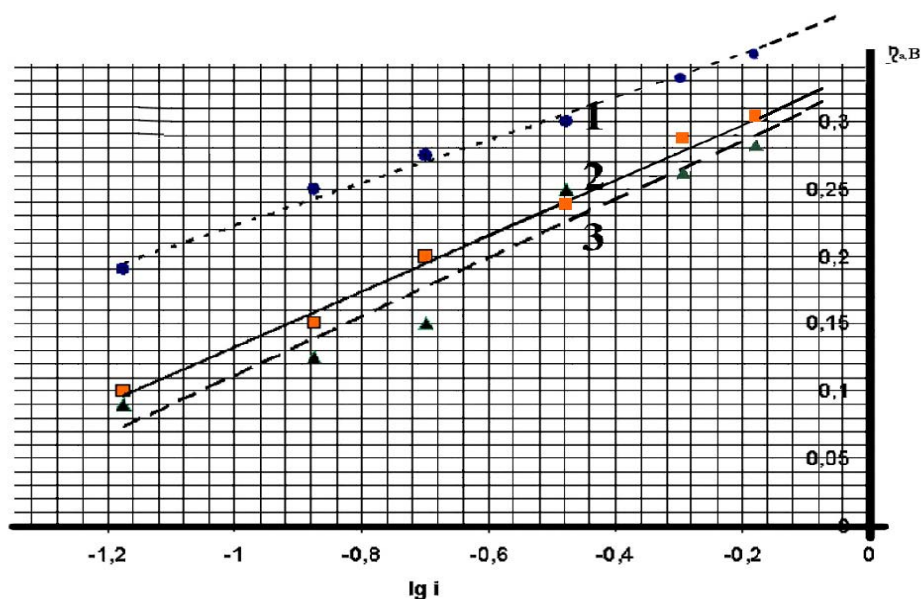


Рис.19 - Зависимость η_a от $\lg i$. Содержание Li_2CO_3 в аноде, масс.‰: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1

Из полученных данных видно, что при плотности тока $0,8 \text{ А/см}^2$ поляризация угольного анода легированного 0,5 % Li_2CO_3 и 1 % Li_2CO_3 ниже чем у нелегированного анода, на 40 и 50 мВ соответственно.

Полученные результаты подтверждают эффективность введения карбоната лития в электролит через анодную массу.

Совместно с лабораторией Института химии твердого тела УрО РАН были проведены опыты по определению стойкости анодов на воздухе. На подложки, вырезанные из анодов, поместили пирамидки из электролита, и выдерживали при 970°C , в течении 2 часов. В результате опыта были установлено, что подложка, не содержащая карбоната лития, по окончании опыта полностью разрушилась, подложка содержащая 0,5 % карбоната лития, разрушилась частично, а подложка содержащая 1 % карбоната лития, разрушилась незначительно. Это говорит о том, что аноды, содержащие карбонат лития более устойчивы в криолит-глиноземных расплавах на воздухе.

По данным заводов расход анодной массы для электролизеров на 160 кА составляет примерно 550 кг/т Al. Расход карбоната лития приведенный в разделе 1.3. составляет по одним данным 3,9 кг/т Al, по другим 2 кг/т Al.

Исходя из этого содержание Li_2CO_3 в анодной массе должно быть на уровне 0,36-0,71 % для поддержания постоянной концентрации LiF в электролите на уровне 2-3 %.

$$C_{\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ в ан.м.}} = 2 \cdot 100 / 550 = 0,36 \% \text{ при расходе } \text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ 2 кг/т Al}$$

$$C_{\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ в ан.м.}} = 3,9 \cdot 100 / 550 = 0,71 \% \text{ при расходе } \text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ 3.9 кг/т Al}$$

При отдаче карбоната лития в электролит методом непосредственной засыпки на корку электролита потери Li_2CO_3 с газами и пылью достигают 30 % по данным Днепропетровского алюминиевого завода, при подаче карбоната лития через анодную массу этих потерь можно избежать.

Механизм влияния добавок пока не изучен и является перспективной областью для дальнейших исследований.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Автоклавной обработкой бикарбонатными растворами гидроксида и оксида алюминия определены условия синтеза искусственного давсонита. Представлены химические реакции взаимодействия, рассчитаны для них изменения энергии Гиббса, кажущиеся энергии активации. Впервые получены экспериментальные данные о разложении корунда бикарбонатными растворами, что позволяет в дальнейшем расширить сырьевую базу для разрабатываемой технологии.
2. Разработана принципиальная технология получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, заключающаяся в автоклавной обработке давсонита водой при температуре 180°C .
3. Предложен способ получения активного оксида алюминия путем обжига псевдобемита при температуре 550°C . Показано, что по своим химическим и физическим свойствам полученный продукт близок к аналогам, используемым в качестве катализаторов, сорбентов и осушителей.
4. Термодинамическими расчетами и экспериментально доказана возможность разложения давсонита слабоконцентрированной плавиковой кислотой, с получением низкоплавкого электролита с криолитовым отношением близким к 1.
5. Различными физико-химическими методами исследованы фазовый состав и свойства полученных продуктов. На основе проведенных исследований разработана технологическая схема получения новых продуктов (псевдобемита, активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита) на действующих глиноземных заводах.
6. Изучена кинетика электродных процессов при низкотемпературном электролизе алюминия. Определены предельные токи разряда ионов кислорода при 700 и 740°C , которые составили $1,79$ и $2,31 \text{ А/см}^2$. Результаты свидетельствуют о возможности ведения интенсивного низкотемпературного электролиза, с анодными плотностями тока близкими к реализуемым на современных промышленных электролизерах.
7. Определена растворимость глинозема в эквимольных расплавах NaF-AlF_3 , которая при температуре 750°C составила $1,81 \text{ мас}\%$, что при работе с системами АПГ достаточно для обеспечения устойчивого и интенсивного процесса низкотемпературного электролиза. Добавка в

расплав 5 мас% LiF снижает растворимость глинозема примерно на 20%. Впервые определена растворимость глинозема в низкотемпературном электролите, на основе соли, полученной из давсонита. Растворимость глинозема при температуре 780°C составила 3,3%. Впервые изучена кинетика растворения активного оксида алюминия в низкотемпературном электролите. Исследования показали, что скорость растворения активного оксида алюминия примерно в 1,5 раза выше скорости растворения промышленного глинозема.

8. Показано, что введение в анодную массу карбоната лития позволяет снизить поляризацию угольного анода при промышленных плотностях тока на 40 (0,5 % Li_2CO_3) и 50 мВ (1 % Li_2CO_3) и избежать потерь литиевых солей с газами и пылью. Установлено, что добавка карбоната лития в анодную массу повышает стойкость анода к разрушению на воздухе.
9. Показана принципиальная возможность ведения стабильного и интенсивного электролиза в низкотемпературном электролите, на основе полученной легкоплавкой соли и активного оксида алюминия.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Письмак В.Н. Возможности низкотемпературного электролиза алюминия / В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев// Цветные металлы. 2007. №4. с.85-86
2. Низкотемпературный электролиз глиноземсодержащего расплава/ В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, И.В. Логинова, А.Г. Бисеров// Тезисы докладов научно-практической конференции, посвященной 80-летию кафедры «Технология электрохимических производств» ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ». Екатеринбург. 2003. с.45
3. Получение активного оксида алюминия, определение скорости его растворения при низкотемпературном электролизе алюминия/ В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, И.В. Логинова, А.Ю. Николаев//Приоритетные направления развития науки и технологий: сб.науч.тр./Тульский государственный университет. Тула, 2011. С.206-208.
4. О целесообразности введения карбоната лития в состав анодной массы/ В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, И.В. Логинова, А.Ю.Николаев, М.В. Тарабаев// Материалы 1X региональной научно-практической конференции «Алюминий Урала-2004». Краснотурьинск. 2005. с. 210-218
5. Новые технологии в металлургии алюминия / В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, И.В. Логинова, С.Ф. Ордон// Сборник докладов XI международной конференции «Алюминий Сибири-2005». Красноярск. 2005. с. 219-222
6. Письмак В.Н. Особенности получения активного оксида алюминия на глиноземных заводах Урала/ В.Н. Письмак, И.В. Логинова,

Ю.В. Киндсфатер// Материалы XI региональной научно-практической конференции «Алюминий Урала-2006». Красноурьинск. 2006. с.68-69

7. Письмак В.Н. Определение параметров низкотемпературного электролиза алюминия/ В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев// Материалы XI региональной научно-практической конференции «Алюминий Урала-2006». Красноурьинск. 2006. с.95-96

8. Письмак В.Н. Возможности низкотемпературного электролиза алюминия / В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев// Труды Международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы, Москва, 20-22 ноября 2006 г. М. МИСиС. 2006. с.123-125

9. Низкотемпературный электролиз криолит-глиноземного расплава/ В.Н. Письмак В.А. Лебедев, И.В. Логинова, А.Ю.Николаев, М.В. Тарабаев // Тезисы X юбилейной научно-практической конференции «Алюминий Урала-2005». Красноурьинск. 2005. с.144

10. Письмак В.Н. Изменение структуры гидроксида алюминия в процессе получения псевдобемита/ В.Н. Письмак, И.В. Логинова, Ю.В. Киндсфатер// Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Металлургия легких и тугоплавких металлов». Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ». 2008. с 68-70

11. Письмак В.Н. Кинетика растворения активного оксида алюминия в низкотемпературном криолит-глиноземном расплаве / В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев // Сборник научных статей «Материаловедение и металлофизика легких сплавов. Международная научная школа для молодежи». Екатеринбург: УрФУ. 2010. с 18-20

12. Письмак В.Н. Получение активного оксида алюминия с целью интенсификации электролиза криолит-глиноземных расплавов / В.Н. Письмак, И.В. Логинова // Сборник научных статей «Материаловедение и металлофизика легких сплавов. Международная научная школа для молодежи». Екатеринбург: УрФУ. 2010. с 21-23

13. Письмак В.Н. Энергоэффективность и особенности низкотемпературного электролиза алюминия / В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев // Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, НПК и выставки работ студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии». Екатеринбург: УрФУ. 2010. с 139-142